

Идентификация примесей в пентакарбониле железа методом хромато-масс-спектрометрии

А.Ю. Созин*, Т.Г. Сорочкина, О.Ю. Чернова, Л.Б. Нуштаева

*Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых РАН, 603950,
Российская Федерация, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49*

*Адрес для переписки: Созин Андрей Юрьевич, E-mail: sozin@ihps.nnov.ru

Поступила в редакцию 14 июня 2016 г., после исправлений – 4 июля 2016 г.

Методом хромато-масс-спектрометрии впервые проведено исследование примесного состава коммерческого образца пентакарбонила железа. Разработана система пробоотбора, позволяющая проводить анализ его паровой фазы. Для разделения примесей исследована возможность применения кварцевой капиллярной колонки с метилсилоксаном в качестве неподвижной жидкой фазы. Показано, что ее использование позволяет определять в пентакарбониле железа вещества как с низкими температурами кипения, так и с достаточно высокими (от постоянных газов до нонана). Идентификацию примесей проводили сравнением их экспериментальных масс-спектров с данными базы NIST. Часть пиков примесей имели хроматографическое разрешение не ниже 0.7, что позволило получить их масс-спектры, пригодные для библиотечного поиска и идентификации. Коэффициенты подобия их масс-спектров с библиотечными базы данных NIST составили 0.83-0.99. В тех случаях, когда хроматографического разделения примесей было недостаточно, использовали мониторинг отдельных специфических ионов. Использование такого подхода позволило более точно определить времена удерживания примесей в перекрывающихся пиках и откорректировать масс-спектры от влияния сигналов фона и других компонентов. При идентификации изомеров масс-спектрометрические данные не обеспечивали достоверную информацию об их структуре. Поэтому были дополнительно использованы газохроматографические данные по индексам удерживания примесей. В работе учитывали индексы удерживания, полученные на капиллярных колонках с полиметилсилоксановыми фазами при сходных с нашими условиях разделения. Применение данных подходов позволило идентифицировать в пентакарбониле железа 39 примесных веществ. Все они установлены впервые. Ими являются атмосферные газы, предельные и непредельные углеводороды C_1 - C_9 , их изомеры, толуол.

Ключевые слова: пентакарбонил железа, капиллярная колонка, примеси, идентификация, хромато-масс-спектрометрия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 3, pp. 236-241

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.3.001

Identification of impurities in iron pentacarbonyl by gas chromatography-mass spectrometry method

A.Yu. Sozin*, T.G. Sorochkina, O.Yu. Chernova, L.B. Nushtaeva

*G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences,
Russian Federation, 603950, Nizhny Novgorod, Tropinina Str., 49*

*Corresponding author: Andrei Yu. Sozin, E-mail: Sozin@ihps.nnov.ru

Submitted 14 June 2016, received in revised form 04 July 2016

It is for the first time that the impurity composition of commercial sample of iron pentacarbonyl has been analyzed by chromatography-mass spectrometry method. A sampling technique was developed making it possible to analyze its vapor phase. For the separation of impurities, the possibility of using quartz capillary column with methylsiloxane as a stationary liquid phase was considered. It was shown that its use provides the determination of substances both with low-boiling and with sufficiently high-boiling temperatures (from permanent gases to nonane) in iron pentacarbonyl. The impurities were identified by comparison of experimental mass spectra with NIST database. Parts of impurities' peaks had the chromatographic resolution no less than 0.7

which provided their mass spectra suitable for library search and identification. Similarity coefficients of their mass spectra with NIST library database were equal to 0.83-0.99. In case of insufficient chromatographic separation of impurities, the monitoring of specific individual ions was used. The application of this approach made it possible to determine the holding time of impurities in overlapping peaks with more precision and to correct the mass spectra accounting for the effect of the signal from the background and other components. During the identification of isomers, the mass spectrometric data did not provide reliable information on their structure. That is why additionally the gas-chromatographic data on the retention indices of impurities were used. In this paper the retention indices taken into account were obtained in capillary columns with polymethylsiloxane phases at similar separation conditions. The use of these approaches made it possible to identify 39 impurity substances in iron pentacarbonyl. All of them were identified for the first time. They included atmospheric gases, saturated and unsaturated hydrocarbons C_1 - C_9 and their isomers, and toluene.

Keywords: iron pentacarbonyl, capillary column, impurities, identification, gas chromatography-mass spectrometry

Введение

Пентакарбонил железа (ПКЖ) является исходным веществом для получения железа и его оксидов в виде порошков, пленок, покрытий, нитевидных металлических монокристаллов методом разложения в газовой фазе [1, 2]. Он также применяется в химической и нефтяной промышленности в качестве катализатора многих процессов, для получения искусственного каучука, полимеров, в качестве антидетонационных присадок в моторных топливах, в медицине для нанесения железных магнитных покрытий на лекарственные препараты [1, 3, 4]. Новым применением ПКЖ является его использование в качестве рабочего вещества для получения высокообогащенных изотопов железа [5].

Такое применение ПКЖ, особенно для получения чистого железа и разделения изотопов, требует детального изучения его примесного состава. Однако число работ, посвященных этому вопросу, невелико. По литературным данным в процессе синтеза карбонила железа осуществляется достаточно глубокая очистка исходного железа, заключенного в железосодержащее сырье, от большинства примесных элементов (серы, фосфора, кремния и др.), которые не образуют в условиях процесса летучих карбониллов. Поэтому получаемый при синтезе ПКЖ является достаточно чистым, содержащим лишь следы некоторых элементов, сопутствующих железу [6]. В работе [7], посвященной способу синтеза пентакарбонила железа, указана чистота получаемого продукта, составляющая 99.9 % мас. По данным работы [8] чистота получаемого в производственных масштабах ПКЖ составляет 93 % мас., при этом информация о методах исследования и примесном составе вещества отсутствует. В источнике [9] приведена чистота коммерческого ПКЖ, составляющая 99.999 % мас. по примесям металлов. В работе [10] определение примесей в ПКЖ чистотой 99.999 % мас. осуществляли с помощью спектрометра с индуктивно связанной плазмой. В ней указывается, что содержание примесей элементов не превышает 0.05-5.0 ppm. Таким образом, в литературе есть данные по исследованию ПКЖ лишь методами атомной спектроскопии. Отсутствует информация о его молекулярном примесном составе.

Перспективным методом определения молекулярных примесей в ПКЖ является метод хромато-масс-спектрометрии, к важнейшим достоинствам которого относятся быстрая, надежная идентификация примесей и высокая чувствительность их определения. Поэтому представляло интерес исследовать возможность его применения для анализа ПКЖ. Публикации, посвященные этому вопросу, в литературе нами не найдены.

Целью настоящей работы является идентификация примесей в ПКЖ хромато-масс-спектрометрическим методом.

Экспериментальная часть

В работе исследовали примесный состав ПКЖ, соответствующего требованиям ТУ 2436-051-05807977-99 и выпускаемого ООО "Синтез-ПКЖ" (г. Дзержинск Нижегородской области).

Анализ проводили на установке, собранной на базе хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/5973N с квадрупольным масс-анализатором (рис. 1). Установка включала в себя аналитический прибор и вакуумную систему пробоотбора. При ее разработке учитывалась высокая химическая активность ПКЖ, в частности окисление кислородом, фотохимическое разложение под действием света, его высокая токсичность. Поэтому особое внимание уделялось герметичности системы ввода проб и всех коммуникаций установки, а также утилизации вещества.

При анализе ПКЖ отбирали его паровую фазу и вводили в прибор с помощью вакуумной системы, выполненной из трубок нержавеющей стали марки 12X18H10T внешним диаметром 6 мм, внутренним диаметром 4 мм и включающей мембранные краны 5-10 (ТУ 14-3Р-09-94 ООО "Лазер-Газ"). Дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли автоматическим двухпозиционным краном-дозатором Valco EH2C6WEZPH-CER5 13, функционировавшим в защитной атмосфере гелия марки Б (ТУ 51-940-80). Его расход составлял 10 мл/мин. Кран-дозатор соединяли с вакуумной системой пробоотбора, которая имела выход для подсоединения баллона 1 с исследуемым образцом и включала образцовый вакуумметр 12 класса точности 0.6, ловушку для конденсации пентакарбо-

нила железа 15, форвакуумный насос 18 и баллон 11 для перекомандации вещества из криоловушки.

Объем пробы, вводимый в колонку, составлял 50 мкл при давлении до 0.03 атм. Напуск ПКЖ из баллона осуществляли при открытом кране 5 и закрытых 6, 7 и 8. После ввода пробы в хромато-масс-спектрометрическую систему краны 7 и 8 открывали, откачивали и конденсировали остаток ПКЖ в криоловушку 15, охлаждаемую жидким азотом. После завершения анализа закрывали краны 7, 8 и 9, открывали 10 и перекомандировали вещество из криоловушки 15 в приемный баллон 11 для утилизации.

Для хроматографического разделения примесей использовали кварцевую капиллярную колонку DB-5MS 30м × 0.32 мм × 0.25 мкм с метилсилоксаном, содержащим 5 % фенильных групп, в качестве неподвижной фазы. Разделение примесей вели при следующих условиях: начальная температура колонки составляла 30 °С в течение 10 минут, затем ее повышали со скоростью 10 °С/мин до 130 °С и выдерживали при этой температуре до окончания анализа. Во время выхода основного компонента – ПКЖ (с 2.35 до 2.92 минут) отключали напряжение на ионном источнике для исключения перегорания катода.

В качестве газа-носителя использовали гелий марки 70 (ТУ 0271-001-45905715-02). Линейная скорость газа-носителя в колонке составляла 30 см/с.

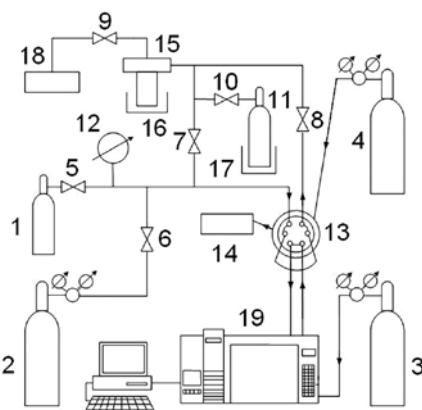


Рис. 1. Схема установки для анализа пентакарбонила железа: 1 – баллон с образцом ПКЖ, 2 – баллон с промывочным газом системы пробоотбора, 3 – баллон с газом-носителем, 4 – баллон с обдувочным газом крана-дозатора, 5-10 – вакуумные краны, 11 – приёмный баллон для ПКЖ, 12 – образцовый вакуумметр, 13 – кран-дозатор Valco, 14 – блок регулирования расхода обдувочного газа крана-дозатора, 15 – криоловушка, 16, 17 – сосуд Дьюара с жидким азотом, 18 – форвакуумный насос, 19 – хромато-масс-спектрометр

Fig. 1. Apparatus for the analysis of iron pentacarbonyl: 1 – tank with a sample of iron pentacarbonyl, 2 – tank with a purge gas sampling system, 3 – tank with a carrier gas, 4 – tank with a purge gas-dispenser tap, 5-10 – vacuum valves, 11 – foster tank for iron pentacarbonyl, 12 – vacuum gauge, 13 – tap dispenser Valco, 14 – flow control unit with a purge gas-dispenser tap, 15 – kriotrap, 16, 17 – Dewar flask with liquid nitrogen, 18 – backing pump, 19 – gas chromatography-mass spectrometer

Масс-спектры примесей регистрировали в режиме ионизации электронами (энергия ионизирующих электронов 70 эВ) в диапазоне сканирования масс 12-350 а.е.м. Напряжение на электронном умножителе, выставленное при автоматической настройке электронной оптики, составляло 1435 В. Температура источника ионов была 150 °С, квадрупольного фильтра масс – 106 °С, интерфейса – 200 °С. Идентификацию примесей проводили путем сравнения экспериментальных масс-спектров, полученных в режиме Scan, с библиотечными из базы данных NIST.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведена хроматограмма ПКЖ, полученная по полному ионному току. Видно, что в данном образце ПКЖ содержится большое число примесей, элюирующихся из колонки как до, так и после вещества-основы. Пик основного компонента

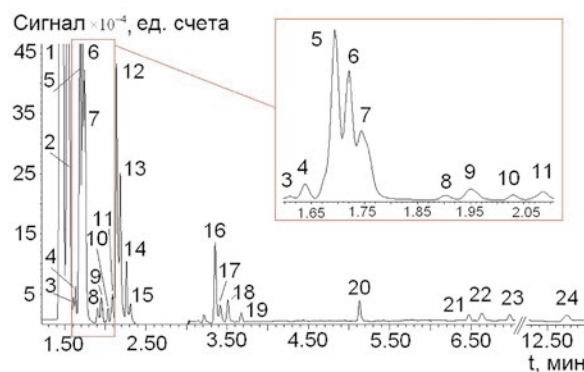


Рис. 2. Хроматограмма ПКЖ: 1–N₂, CO, O₂, Ar, CO₂, C₃H₆, 2–*изо*-C₄H₁₀, *н*-C₄H₁₀, C₄H₈ (транс-бутен-2), C₄H₈ (цис-бутен-2), 3–C₅H₁₀ (3-метил-1-бутен), 4–C₅H₁₂ (2-метилбутан), 5–C₅H₁₀ (1-пентен), *н*-C₅H₁₂, 6–C₅H₁₀ (транс-пентен-2), C₅H₁₀ (цис-пентен-2), 7–C₅H₁₀ (2-метилбутен-2), 8–C₅H₈ (циклопентен), C₆H₁₂ (3-метилпентен-1), 9–C₆H₁₄ (2-метилпентан), C₆H₁₂ (транс-4-метилпентен-2), 10–C₆H₁₄ (3-метилпентан), 11–C₆H₁₂ (2-метилпентен-1), C₆H₁₂ (гексен-1), 12–*н*-C₆H₁₄, C₆H₁₂ (гексен-3), 13–C₆H₁₂ (транс-гексен-2), 14–C₆H₁₂ (цис-гексен-2), 15–C₆H₁₂ (транс-3-метилпентен-2), 16–*н*-C₇H₁₆ + C₇H₁₄ (гептен-3), 17–C₇H₁₄ (цис-3-метилгексен-2), 18–C₇H₁₄ (транс-гептен-2), 19–C₇H₁₄ (цис-гептен-2), 20–C₈H₁₀ (толуол), 21–C₈H₁₆ (цис-октен-4), 22–*н*-C₈H₁₈, 23–C₈H₁₆ (цис-октен-2), 24–*н*-C₉H₂₀

Fig. 2. Chromatogram of iron pentacarbonyl. 1–N₂, CO, O₂, Ar, CO₂, C₃H₆, 2–*i*-C₄H₁₀, *n*-C₄H₁₀, C₄H₈ (trans-2-butene), C₄H₈ (cis-2-butene), 3–C₅H₁₀ (1,1-dimethylcyclopropane), 4–C₅H₁₂ (2-methylbutane), 5–C₅H₁₀ (1-pentene), *n*-C₅H₁₂, 6–C₅H₁₀ (trans-2-pentene), C₅H₁₀ (cis-2-pentene), 7–C₅H₁₀ (2-methylbutene-2), 8–C₅H₈ (cyclopentene), C₆H₁₂ (3-methylpentene-1), 9–C₆H₁₄ (2-methylpentane), C₆H₁₂ (trans-4-methylpentene-2), 10–C₆H₁₄ (3-methylpentane), 11–C₆H₁₂ (2-methylpentene-1), C₆H₁₂ (1-hexene), 12–*n*-C₆H₁₄, C₆H₁₂ (3-hexene), 13–C₆H₁₂ (trans-2-hexene), 14–C₆H₁₂ (cis-hexene-2), 15–C₆H₁₂ (trans-3-methylpentene-2), 16–*n*-C₇H₁₆ + C₇H₁₄ (heptene-3), 17–C₇H₁₄ (cis-3-methylhexene-2), 18–C₇H₁₄ (trans-2-pentene), 19–C₇H₁₄ (cis-2-pentene), 20–C₈H₁₀ (toluene), 21–C₈H₁₆ (cis-4-octene), 22–*n*-C₈H₁₈, 23–C₈H₁₆ (cis-2-octene), 24–*n*-C₉H₂₀

та на хроматограмме отсутствует, поскольку во время его элюирования из колонки отключали напряжение на ионном источнике. Часть пиков примесей имеет разрешение не ниже 0.7, что позволило получить их масс-спектры, пригодные для библиотечного поиска и идентификации. Коэффициенты подобия их масс-спектров с библиотечными базами данных NIST составили 0.83-0.99. В тех случаях,

когда хроматографического разделения примесей было недостаточно, использовали мониторинг отдельных специфических ионов.

Так, несмотря на отсутствие хроматографического разделения примесей атмосферных газов и пропилена (пик 1 рис. 2), мониторинг специфических ионов с m/z 28, 32, 40 и 44 позволил идентифицировать примеси ($N_2 + CO$), O_2 , Ar и CO_2 соот-

Таблица

Примеси, идентифицированные в ПКЖ, их температуры кипения ($T_{\text{кип}}$), времена удерживания (t_r), экспериментальные и литературные индексы удерживания (RI) и массовые числа для мониторинга селективных ионов (m/z)

Table

Impurities identified in iron pentacarbonyl, their boiling points (bp), retention times (t_r), experimental and literature retention index (RI) and mass numbers (m/z) for selective ion monitoring

Примесь	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	t_r , мин	RI		m/z
			Экспериментальные данные	Литературные данные [12]	
N_2	-195.8	1.448	-	-	28
CO	-191.5	1.448	-	-	12
O_2	-182.97	1.448	-	-	32
Ar	-85.9	1.448	-	-	40
CO_2	-78.5	1.458	-	-	44
C_3H_6	-47.6	1.475	300	300	41
изо- C_4H_{10}	-11.2	1.508	368	366	43
н- C_4H_{10}	-0.5	1.535	400	400	43
C_4H_8 (транс-бутен-2)	0.9	1.549	414	410	41
C_4H_8 (цис-бутен-2)	3.7	1.562	426	425	41
C_5H_{10} (3-метил-1-бутен)	20.1	1.609	457	459	55
C_5H_{12} (2-метилбутан)	27.8	1.640	476	475	43
C_5H_{10} (1-пентен)	30.0	1.677	493	489	42
н- C_5H_{12}	36.1	1.694	500	500	43
C_5H_{10} (транс-пентен-2)	36.2	1.720	508	510	70
C_5H_{10} (цис-пентен-2)	36.6	1.744	518	515	70
C_5H_{10} (2-метилбутен-2)	38.6	1.758	522	520	70
C_5H_8 (циклопентен)	43.8	1.899	559	554	67
C_6H_{12} (3-метилпентен-1)	53.9	1.906	561	558	84
C_6H_{14} (2-метилпентан)	60.3	1.946	569	569	43
C_6H_{12} (транс-4-метилпентен-2)	58.3	1.960	571	570	69
C_6H_{14} (3-метилпентан)	63.3	2.030	584	583	57
C_6H_{12} (2-метилпентен-1)	61.8	2.067	590	588	27
C_6H_{12} (гексен-1)	63.5	2.088	593	589	56
н- C_6H_{14}	68.7	2.135	600	600	57
C_6H_{12} (гексен-3)	66.6	2.162	604	603	55
C_6H_{12} (транс-гексен-2)	68	2.185	607	605	55
C_6H_{12} (цис-гексен-2)	69	2.260	616	614	55
C_6H_{12} (транс-3-метилпентен-2)	69.8	2.307	622	620	69
$Fe(CO)_5$ (как примесь)	102.8-103.6	2.404	633	-	84
н- $C_7H_{16} + C_7H_{14}$ (гептен-3)	98.4	3.348	700	700	98, 100
C_7H_{14} (цис-3-метилгексен-2)	97.3	3.408	702	703	69
C_7H_{14} (транс-гептен-2)	97.8	3.499	708	705	56
C_7H_{14} (цис-гептен-2)	98.5	3.664	715	713	56
$C_6H_5-CH_3$ (толуол)	110.6	5.14	766	770	91
C_8H_{16} (цис-октен-4)	122.5	6.477	797	798	55
н- C_8H_{18}	125.7	6.629	800	800	85
C_8H_{16} (цис-октен-2)	124.8	6.956	806	811	55
н- C_9H_{20}	150.8	12.754	900	900	57

ветственно. Примесь СО отдельно определяли по мониторингу иона $m/z = 12$ на данном участке хроматограммы. Пригодный для анализа масс-спектр примеси пропилена получали при мониторинге в области этого хроматографического пика ионов с $m/z = 41$ и вычитании фона. Подобным образом каждый пик на хроматограмме был проанализирован на присутствие неразделенных компонентов. Это позволило точно определить время удерживания каждого компонента в перекрывающихся пиках и откорректировать масс-спектры от влияния сигналов фона и других компонентов.

При идентификации изомеров масс-спектрометрические данные не обеспечивали однозначной идентификации примесей [11]. Поэтому были дополнительно использованы газохроматографические данные по индексам удерживания (RI) примесей [12]. В работе учитывались RI , полученные на капиллярных колонках с полиметилсилоксановыми фазами при сходных с нашими условиями разделения.

Результаты идентификации примесей в ПКЖ, их температуры кипения, времена удерживания, экспериментальные и литературные индексы удерживания (RI) приведены в таблице.

Из таблицы видно, что в ПКЖ установлено присутствие 39 примесных веществ. Все они идентифицированы в данном веществе впервые. Показано, что с помощью колонки DB-5MS при данных условиях разделения в ПКЖ можно определять примеси атмосферных газов, алканов и алкенов C_3 - C_9 , толуола. Показано, что примеси N_2 , CO , O_2 , Ag , CO_2 , C_3H_8 , алканов и алкенов C_4 - C_6 элюируются из колонки до основного компонента, а n -гептана и алкенов C_7 , несмотря на более низкие температуры кипения (таблица) по сравнению с ПКЖ ($T_{кип}$ 102.8 [12] – 103.6 [6] °C), – после основного компонента. После него также элюируются примеси толуола, алканов и алкенов C_8 - C_9 .

Присутствие примесей постоянных газов и углеводородов в ПКЖ, вероятно, носит технологический характер. Поступление этих веществ скорее всего происходит в основном из исходного реагента СО, применяемого при синтезе. В работе [6] отмечается, что используемый монооксид углерода может содержать примеси углеводородов и атмосферных газов. Другим вероятным источником примесей в ПКЖ является поступление их в качестве фоновых из реактора и коммуникаций для подвода реагентов, отвода и перегрузки продукта. Также вероятным источником углеводородов, особенно с высоким молекулярным весом, являются масла компрессорного оборудования на установке для синтеза.

Заключение

Впервые с использованием метода хромато-масс-спектрометрии проведена идентификация примесей в пентакарбониле железа. В нем установлено присутствие атмосферных газов, предельных и непредельных углеводородов C_1 - C_9 , толуола. Все

го идентифицировано 39 примесных веществ. Все они в пентакарбониле железа обнаружены впервые.

Благодарности

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2015-2017 годы, № темы 0095-2014-0004.

Acknowledgements

The work was accomplished according to the Program of fundamental scientific research of governmental academies of sciences for 2015-2017, topic No. 0095-2014-0004.

Литература

1. Сыркин В.Г. Химия и технология карбонильных материалов. М.: Химия, 1972. 240 с.
2. Фещенко И.А., Федяй А.В., Циновой Ю.Н. Получение высокочистого наноразмерного оксида железа окислением пентакарбонила железа // Тез. докл. 14 конф. "Высококачественные вещества и материалы. Получение, анализ, применение", Н. Новгород, 2011. Н. Новгород: Типография Поволжье, 2011 С.204-205.
3. Сыркин В.Г. Карбонилы металлов. М.: Химия, 1983. 200 с.
4. Заявка на изобретение RU 92012401. Способ получения тонкопленочных железных магнитных покрытий / Г.Г. Алексеев [и др.] № 92012401/10; заявл. 16.12.1992; опубл. 09.07.1995, 1 с.
5. Заявка на изобретение RU 2005114795. Способ получения высокообогащенных изотопов железа / Е.В. Елисеев [и др.] № 2005114795/150; заявл. 14.05.2005; опубл. 20.11.2006, 1 с.
6. Волков В.Л., Сыркин В.Г., Толмасский И.С. Карбонильное железо. М.: Металлургия, 1969. 256 с.
7. А. с. SU 724447 Способ получения пентакарбонила железа / К.Н. Семенов [и др.] № 724447; заявл. 31.10.1978; опубл. 30.03.1980, 2 с.
8. [Электронный ресурс]: <http://www.sintez-cip.ru/> Сайт фирмы ООО "Синтез-ПКЖ" (дата обращения: 23.04.2016).
9. Каталог химических реактивов: Компания Sigma-Aldrich. 2012-2014. 1503 с.
10. [Электронный ресурс]: <http://www.metalorganics.ru/> Сайт фирмы "ООО ЭЛМОС" (дата обращения: 23.04.2016).
11. Соляк Л. Разделение и идентификация изомерных углеводородов методами капиллярной газовой хроматографии и сочетаниями ее с масс-спектрометрией и ИК-Фурье-спектроскопией // Российский химический журнал. 2003. Т. 47, № 2. С. 51-69.
12. [Электронный ресурс]: <http://webbook.nist.gov/> сайт "The NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST08); NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2011. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899" (дата обращения: 23.04.2016).

REFERENCES

1. Syркиn V.G. *Khimiia i tekhnologiia karbonil'nykh materialov* [Chemistry and technology of carbonyl materials]. Moscow, Khimiya Publ., 1972, 240 p. (in Russian).

2. Feshchenko I.A., Fediai A.V., Tsinovoi Iu.N. [Preparation of high-purity nano-sized iron oxide by oxidation of iron pentacarbonyl]. *Tezisy dokladov 14 konferentsii "Vysokochistye veshchestva i materialy. Poluchenie, Analiz, Primenenie"* [Abstracts 14 Conference "High-purity substances and materials. Preparation, analysis, application"], N. Novgorod, 2011, pp. 204-205 (in Russian).
3. Syrkin V.G. *Karbonily metallov* [Carbonyls of metals]. Moscow, Khimiya Publ., 1983. 200 p. (in Russian).
4. Alekseev G.G., Volkonskii V.A., Duniakhina N.I., Shepelev A.A., Shchitkov K.G. *Sposob polucheniia tonkoplennokh zheleznykh magnitnykh pokrytii* [A technique for preparation of thin-film iron magnetic coatings] Application for an invention, no. 92012401/10; applied on 16.12.1992; published 09.07.1995, 1 p. (in Russian).
5. Eliseev E.V., Pul'nikov I.I., Riabukhin A.V., Savitskii A.V., Sharin G.A. *Sposob polucheniia vysokoobogashchennykh izotopov zheleza* [A technique for preparation of highly enriched isotopes of iron] Application for an invention, no. 2005114795/150; applied on 14.05.2005; published 20.11.2006, 1 p. (in Russian).
6. Volkov V.L., Syrkin V.G., Tolmasskii I.S. *Karbonil'noe zhelezo* [Carbonyl iron]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1969. 256 p. (in Russian).
7. Semenenko K.N., Fokina E.E., Fokin V.N., Troitskaia S.L., Burnasheva V.V. *Sposob polucheniia pentakarbonila zheleza* [A technique for preparation of iron pentacarbonyl] Author certificate, no. 724447; applied on 31.10.1978; published 30.03.1980, 2 pp. (in Russian).
8. *Sait firmy* ООО "Sintez-PKZh" [the site of the firm "Sintez-PKZh"]. Available at: <http://www.sintez-cip.ru/> (accessed 23 April 2016).
9. *Katalog khimicheskikh reaktivov "Sigma-Aldrich Company"* [Handbook of chemical reagents "Sigma-Aldrich Company"]. 2012-2014. 1503 p. (in Russian).
10. *Sait firmy* ООО "Elmos" [the site of the firm "Elmos"]. Available at: <http://www.metalorganics.ru/> (accessed 23 April 2016).
11. Soiak L. [Separation and identification of isomeric hydrocarbons by capillary gas chromatography and its combinations with mass spectrometry and Fourier transform IR spectroscopy]. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal* [Russian Chemical Journal], 2003, vol. 47, no. 2, pp. 51-69 (in Russian).
12. The NIST 11 Mass Spectral Library (NIST11/2011/EPA/NIH). Software/Data Version (NIST08); NIST Standard Reference Database, Number 69, August 2011. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899. <http://webbook.nist.gov> (accessed 23 April 2016).